

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018619

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-427398
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

16.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日
Date of Application:

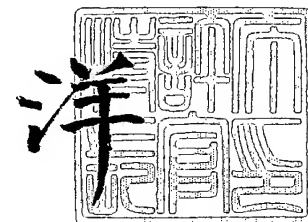
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 7 3 9 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 7 3 9 8]

出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 6 3 7 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 PX030484
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 5/03
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市東高松 3 - 6 - 9
 【氏名】 古谷 円
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府和泉市いぶき野 3 - 1 4 - 9 - 6 0 3
 【氏名】 山口 浩一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府堺市百舌鳥梅北町 5 - 2 4 0
 【氏名】 阿河 哲朗
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府堺市上野芝向ヶ丘町 1 - 1 3 - 1 9
 【氏名】 山村 和夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000002886
 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100088764
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 勝利
 【電話番号】 03-5203-7754
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008257
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0214178

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一分子中に 2 個以上の水酸基を有する化合物 (A)、一分子中に 2 個以上のカルボン酸エステル基を有する化合物 (B)、及び、カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩 (C) を含有してなる粉体塗料組成物。

【請求項 2】

一分子中に平均して 2 個以上の水酸基と平均して 2 個以上のカルボン酸エステル基とを併有する化合物 (D)、及び、カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩 (C) を含有してなる粉体塗料組成物。

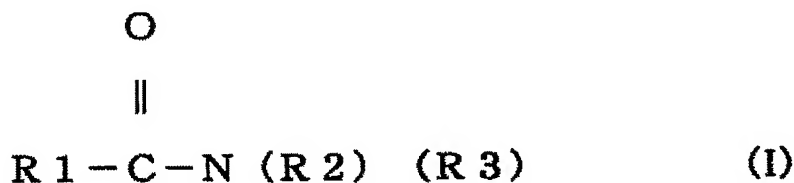
【請求項 3】

一分子中に 2 個以上の水酸基を有する化合物 (A)、一分子中に 2 個以上のカルボン酸エステル基を有する化合物 (B)、一分子中に平均して 2 個以上の水酸基と平均して 2 個以上のカルボン酸エステル基とを併有する化合物 (D)、及び、カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩 (C) を含有してなる粉体塗料組成物。

【請求項 4】

前記したカルボン酸アミド化合物が、一般式 (I) で示されるものである請求項 1～3 のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【化 1】



[式中、式中、R1、R2、R3 は、それぞれ独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。また、R2 と R3 が相互に結合して、式 (II) で示される 2 価の基を形成していてもよい。]

【化 2】



(式中、R4 は水素原子又はメチル基を表し、X は直接結合、メチレン基、置換メチレン基、酸素原子のいずれかを表す。)

さらに、R1 と R2 は相互に結合して合計炭素原子数が 2～11 の置換又は未置換のアルキレン基を形成していてもよい。]

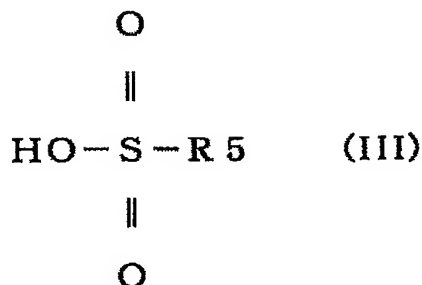
【請求項 5】

前記したカルボン酸アミド化合物が、一分子中に 2 個以上の N-アルカノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル基を含有するものである請求項 1～3 のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【請求項 6】

前記したフッ素原子を有する有機スルホン酸が、一般式 (III) で示されるものである、請求項 1～3 のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【化3】

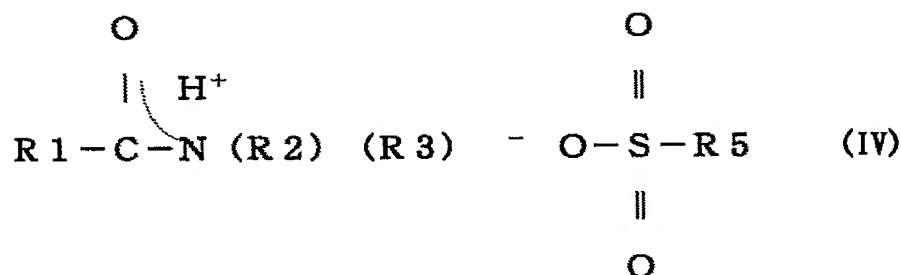


(式中、R5はフッ素原子を有する1価の有機基を表す。)

【請求項7】

前記したカルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩(C)が、一般式(IV)で示される構造を有するものである、請求項1～3のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【化4】



[式中、R1、R2、R3は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。また、R2とR3が相互に結合して、式(II)で示される2価の基を形成していてもよい。]

【化5】



(式中、R4は水素原子又はメチル基を表し、Xは直接結合、メチレン基、置換メチレン基、酸素原子のいずれかを表す。)

さらに、R1とR2は相互に結合して合計炭素原子数が2～11の置換又は未置換のアルキレン基を形成していてもよい。R5はフッ素原子を有する1価の有機基を表す。]

【請求項8】

前記したR1が、水素原子又は炭素原子数が1～20の置換もしくは未置換の炭化水素基である、請求項4又は7に記載の粉体塗料組成物。

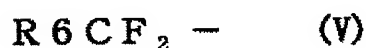
【請求項9】

前記したR1が、炭素原子数が1～20の置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、置換もしくは未置換のアリール基及び置換もしくは未置換のアルケニル基からなる群より選択されたものである、請求項4又は7に記載の粉体塗料組成物。

【請求項10】

前記したR5が、一般式(V)で示される1価の有機基である請求項6又は7に記載の粉体塗料組成物。

【化6】



[式中、R6は水素原子、フッ素原子又は炭素原子数が1～5の置換もしくは未置換の炭

化水素基を表す。]

【請求項 1 1】

前記した化合物（A）及び／又は前記した化合物（B）がビニル系重合体である請求項 1 又は請求項 3 に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 1 2】

前記した化合物（D）がビニル系重合体である請求項 2 又は請求項 3 に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の粉体塗料組成物を基材に塗装し、塗装された該粉体塗料組成物を硬化させて得られる硬化物。

【書類名】明細書

【発明の名称】粉体塗料組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性に優れ、耐酸性などの諸特性に優れる硬化塗膜を与えることができる新規な粉体塗料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

粉体塗料組成物は、塗装時に有機溶剤を大気中に揮散することのない、環境調和型塗料として金属塗装全般に広く使用されている。なかでも、エポキシ基含有ビニル共重合体やポリエステル樹脂を樹脂成分とした形の粉体塗料組成物が、とりわけ、加工性、耐溶剤性など諸物性に優れた塗膜を形成し得るものであるという処から、広範に適用、利用されている。

【0003】

また、近年は省エネルギー化によるエネルギーロスの低減の観点から低温硬化可能な粉体塗料組成物への市場の要求が高まっている。更に、溶剤系塗料に代わり、環境調和型の粉体塗料組成物を広く普及させるためには耐熱性の低いプラスチック、木材など従来粉体塗料組成物の適用が困難であった基材でも焼き付け可能な低温硬化粉体塗料組成物が望まれている。

【0004】

しかしながら、従来の粉体塗料組成物、とりわけ熱硬化型粉体塗料組成物は溶剤系塗料と比較して、一般に高い焼き付け温度を必要とする。具体的には溶剤系塗料では、一般にアミノ樹脂硬化タイプのように低温硬化性に優れるものであれば、120℃以下の乾燥、焼き付け条件で用いられている。しかし、粉体塗料組成物の場合、アミノ樹脂硬化タイプは粉体塗料組成物の耐ブロッキング性（数10μmの粉末とし作られる粉体塗料組成物が、粉同士がブロッキングすることなく粉体として安定して存在できること。）の問題から殆ど使用されておらず、低温硬化タイプで粉体塗料組成物の耐ブロッキングに有利な固形で軟化点の高い硬化剤は知られていない。

【0005】

そのため、現在、粉体塗料組成物として一般的に使用されている硬化系としては、水酸基含有ポリエステルとブロックイソシアネートとの組合せ、酸基含有ポリエステルとエポキシ化合物との組合せ、酸基含有ポリエステルとトリグリシジルイソシアヌレートとの組合せ、エポキシ基含有ビニル共重合体と二塩基酸との組合せ等が採用されており、それらを使用した粉体塗料組成物の焼き付け条件は180℃程度が一般的であり、中でも比較的低温硬化可能なエポキシ基含有ビニル共重合体と二塩基酸の硬化系ですら、焼き付け温度は140℃以上とすることが必要である。

【0006】

その他の硬化形式としては、エポキシ基および水酸基を併有するビニル系共重合体と、脂肪族二塩基酸と、アミノプラスト類、あるいはアミノ基含有化合物とアルデヒド系化合物を反応させて生成する縮合物からなる粉体塗料組成物が知られているが、該粉体塗料組成物では150℃の焼き付け温度を必要としている（例えば、特許文献1）。

【0007】

また、プラスチックや木材に使用可能とするために120℃以下で硬化する粉体塗料組成物が望まれているが、UV硬化などエネルギー線硬化型粉体塗料組成物を除き、熱硬化型粉体塗料組成物で適用可能なものは知られていない。

【0008】

熱硬化性粉体塗料組成物の硬化温度を低下させる手段として、硬化触媒を使用した例は若干存在するが、いずれも硬化温度は十分低下していない。例えば、カルボン酸アルキルエステルと、水酸基を併有する共重合体からなる樹脂と硬化触媒としてテトライソプロピルチタネート、あるいはパラトルエンスルホン酸の様なエステル交換触媒とを含む事から

なる粉体塗料組成物が知られているが、焼き付け温度が180℃と、低温化が不十分である（例えば、特許文献2）。

【0009】

一方、低温硬化が可能な硬化系として特定のアミノトリフレートが、n-オクタノールなどの1価のアルコールと3-フェニルプロピオン酸などの1価の酸とのエステル化や、3-フェニルプロピオン酸メチルなどのモノエステルと1価のアルコールとのエステル交換反応において、80～110℃という比較的低温条件下において反応性向上に効果が有ることが見いだされてはいるが（例えば、非特許文献1）、多官能化合物の硬化反応や、ましてや粉体塗料組成物について研究された例はかつて無かった。

【0010】

以上のように、従来の粉体塗料組成物で低温硬化性の充分なものは無く、高温の焼き付け炉が必要であった。このように、比較的耐熱性の低い基材には粉体塗料組成物の使用が困難であり、粉体塗料組成物の適用範囲が限られていた。

【0011】

【特許文献1】特開平9-87552号公報

【特許文献2】特開平8-92503号公報

【非特許文献1】テトラヘドロネターズ（2000），41（27），5249-5252

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明が解決しようとする課題は、特に低温硬化性に優れ、さらに耐熱性の低いプラスチック基材にも適用可能な粉体塗料組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上述した課題を解決するべく、鋭意、研究を重ねた結果、水酸基を有する化合物、カルボン酸エステル基を有する化合物及びカルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩を硬化触媒として含んでなる粉体塗料組成物が低温硬化性に極めて優れ、なおかつ、塗膜硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐屈曲性といった粉体塗料組成物に要求される一般的特性も良好であることを見出すに及んで、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち本発明は、一分子中に2個以上の水酸基を有する化合物（A）、一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有する化合物（B）、及び、カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩（C）を含有してなる粉体塗料組成物を提供するものである。

【0015】

また本発明は、一分子中に平均して2個以上の水酸基と平均して2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する化合物（D）、及び、カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩（C）を含有してなる粉体塗料組成物を提供するものである。

【0016】

また本発明は、一分子中に2個以上の水酸基を有する化合物（A）、一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有する化合物（B）、一分子中に平均して2個以上の水酸基と平均して2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する化合物（D）、及びカルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩（C）を含有してなる粉体塗料組成物を提供するものである。

【0017】

さらには本発明は、前記粉体塗料組成物を基材に塗装し、塗装された該粉体塗料組成物を硬化させて得られる硬化物を提供するものである。

【発明の効果】**【0018】**

以上の結果から明らかなように、水酸基含有化合物とカルボン酸エステル基含有化合物に、特定の硬化触媒を配合せしめて構成される本発明の粉体塗料組成物、及び、水酸基とカルボン酸エステル基とを併有する化合物に特定の硬化触媒を配合せしめて構成される本発明の粉体塗料組成物は、とりわけ、低温硬化性などに優れた、実用性の高い硬化塗膜を与えるものである。

【発明を実施するための最良の形態】**【0019】**

以下に、本発明の実施の形態について詳述する。

まず、本発明において使用する、一分子中に2個以上の水酸基を有する化合物(A)としては、例えば水酸基含有重合体および多価アルコールなどを挙げる事ができる。

【0020】

化合物(A)として使用することができる前記水酸基含有重合体としては、水酸基含有ビニル系重合体、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有アルキド樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂、水酸基含有ポリエーテル系重合体、セルロースアセテートブチレートまたはニトロセルロースの如き各種の繊維素誘導体、等が挙げられる。

【0021】

これらのうち、前記水酸基含有ビニル系重合体としては、水酸基含有アクリル系重合体、水酸基含有ビニルエステル系重合体、水酸基含有 α -オレフィン系重合体、水酸基含有フルオロオレフィン系重合体などが挙げられる。

【0022】

かかる水酸基含有ビニル系重合体は、水酸基含有ビニル系単量体を単独重合するとか、あるいは、該単量体を、これらと共重合可能な他のビニル系単量体とを共重合させる事によって得られるものが代表的なるものであるが、その際に使用することができる水酸基含有ビニル系単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、エチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル若しくは2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、さらには、これら各種の水酸基含有ビニル単量体と、 ϵ -カプロラクトンとを反応させて得られるような、各種の水酸基含有ビニル系単量体などが挙げられる。

【0023】

これら各種の水酸基含有ビニル系単量体と、共重合可能な他のビニル系単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートの如き、C1~C22なる各種のアルキル(メタ)アクリレート類；

【0024】

シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、の如き各種の脂環式アルキル(メタ)アクリレート類；

【0025】

ベンジル(メタ)アクリレート、フェネチル(メタ)アクリレートの如き、各種のアラルキル(メタ)アクリレート類；

【0026】

2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、1-メトキシエチル(メタ)アクリレート、1-エトキシエチル(メタ)アクリレート、の如き各種のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；

【0027】

2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-フルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)

) アクリレート、の如き各種のハロゲン置換アルキル (メタ) アクリレート類;

【0028】

クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、の如きクロトン酸の各種のアルキルエステル類;

【0029】

ジメチルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレート、ジメチルイタコネート、ジブチルイタコネート、の如き各種の不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル類;

【0030】

スチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、の如き各種の芳香族ビニル系単量体類;

【0031】

(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、の如き各種の (メタ) アクリルアミド類;

【0032】

(メタ) アクリロニトリル、クロトノニトリル、の如き各種のシアノ基含有ビニル系単量体類;

【0033】

フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、の如き各種のハロオレフィン類;

【0034】

エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、の如き各種の α -オレフィン類;

【0035】

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサテック酸ビニル、の如き各種のカルボン酸ビニルエステル類;

【0036】

(メタ) アクリル酸、クロトン酸、2-カルボキシエチル (メタ) アクリレート、の如き各種の不飽和カルボン酸類;

【0037】

コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、の如き各種の飽和ジカルボン酸のモノビニルエステル類;

【0038】

マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、の如き各種の不飽和ジカルボン酸類;

【0039】

あるいは、上掲したような不飽和ジカルボン酸類と、1価アルコール類との、各種のハーフエステル類;

【0040】

2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートで代表されるような水酸基含有単量体類と、無水コハク酸ないしは無水フタル酸、の如き各種の酸無水物との付加反応物のような種々のカルボキシル基含有単量体類;

【0041】

2-フォスフォルオキシエチル (メタ) アクリレート、ビニルスルホン酸、アリールスルホン酸、などの如き、カルボキシル基以外の酸基を有する、種々の単量体類;

【0042】

エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、の如き各種のアルキル-、ないしは、シクロアルキルビニルエーテル類などを使用することができる。

【0043】

そして、前記水酸基含ビニル系有単量体を用いて、あるいは該単量体と、これらと共重合可能な他のビニル系単量体類とを用いて、前記化合物 (A) として使用可能なビニル系

重合体を調製するには、公知慣用の重合法を適用することができる。

【0044】

即ち、溶液重合法、溶液分散重合法または塊状重合法などのような常法に従い、ラジカル重合、イオン重合または光重合によって、目的とするビニル系重合体を調製することができるが、とりわけ、溶液ラジカル重合法によるのが、最も簡便である。

【0045】

このようにして得られたビニル系重合体は必要に応じ溶剤を除去し、最終的には固形物として使用する。

【0046】

化合物(A)として使用することができる、水酸基含有ポリエステル、水酸基含有アルキド樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂、水酸基含有ポリエーテル樹脂などのような、いわゆる水酸基含有ビニル系重合体以外の、一分子中に2個以上の水酸基を有する重合体は、公知慣用の方法で調整することができる。

【0047】

例えば、水酸基含有ポリエステルとしては、下記するような多価カルボン酸と多価アルコールを、多価アルコールが有する水酸基が多価カルボン酸が有するカルボキシ基に対して過剰となるような比率で用いて縮合せしめることによって得られるものなどを使用することができる。

【0048】

前記多価カルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸等の脂肪族二塩基酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式ジカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類；また、トリメリット酸やピロメリット酸等の3官能以上のカルボン酸、さらにP-オキシ安息香酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸などを使用することができる。

【0049】

前記多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加物、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物、水添ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、などを使用することができる。

【0050】

また前記水酸基含有ポリウレタン樹脂は、公知の各種の方法により調製することができる。例えば、ポリイソシアネートと1分子中に少なくとも2個の水酸基を含有する化合物とを、前記化合物が有する水酸基が前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基に対して過剰となるような比率で反応させる方法である。

【0051】

その際に使用可能なポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートやこれらの水添物、そして、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどのポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0052】

また、前記 1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基を含有する化合物としては、前記した多価アルコール、ポリエステルジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカーボネートジオール等を使用することができる。

【0053】

これら水酸基含有ポリエステル、水酸基含有アルキド樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂、水酸基含有ポリエーテル樹脂などのような、いわゆる水酸基含有ビニル系重合体以外の、一分子中に 2 個以上の水酸基を有する重合体の調製方法は、溶液反応法、固層反応法など公知慣用な方法を用いることができるが、溶剤を用いた場合には、脱溶剤するなどして、重合体は本発明の粉体塗料組成物に用いるために最終的には固形物として使用する。

【0054】

このようにして得られる化合物 (A) としての前記水酸基含有重合体が有する水酸基の量としては、水酸基価が 10～400 の範囲であることが好ましく、20～300 なる範囲内がより好ましい。

【0055】

また、化合物 (A) としての前記水酸基含有重合体が有する数平均分子量としては、1,000～30,000 なる範囲が好ましく、より好ましくは、2,000～10,000 なる範囲であり、さらにより好ましくは、2,000～5,000 なる範囲である。

【0056】

さらに、化合物 (A) としての前記水酸基含有重合体が有する軟化点としては、50～130℃なる範囲が好ましく、より好ましくは、90～120℃の範囲である。

【0057】

本発明で使用する化合物 (A) としての前記水酸基含有重合体が有する分子量、軟化点が上記範囲であれば、得られる粉体塗料組成物の貯蔵安定性 (耐ブロッキング性) 及び流動性が良好であり、塗膜の平滑性が優れたものとなる。

【0058】

また、前記した化合物 (A) として使用することができる多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ドデカンジオールなどに代表されるような各種アルカンジオール類；

【0059】

シクロヘキサジオール、メチルヘキサジオール、の如き各種シクロアルカンジオール類；

【0060】

トリメチロールプロパンに代表される各種トリオール類；

【0061】

これらジオール類やトリオール類のラクトン付加体、等が挙げられ、得られる粉体塗料組成物の塗料安定性を損なわない範囲で使用できる。

【0062】

次に、前記した、一分子中に 2 個以上のカルボン酸エステル基を有する化合物 (B) としては、カルボン酸エステル基含有重合体および多価カルボン酸エステル化合物等を使用することができる。

【0063】

カルボン酸エステル基含有重合体としては、カルボン酸エステル基含有ビニル系重合体、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂などを使用することができる。

【0064】

これらのうち、カルボン酸エステル基含有ビニル系重合体としては、カルボン酸エステル基含有アクリル系重合体、カルボン酸エステル基含有フルオロオレフィン系重合体、カルボン酸エステル基含有ビニルエステル系重合体などを使用することができる。

【0065】

かかるカルボン酸エステル基含有ビニル系重合体は、カルボン酸エステル基含有ビニル系単量体を単独重合するか、あるいは該単量体を、これらと共重合可能な他のビニル系

単量体とを共重合させる事などによって得られるが、その際に使用することができるカルボン酸エステル基含有ビニル系単量体としては、

【0066】

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、の如き、C1～C22なる各種のアルキル（メタ）アクリレート類；

【0067】

シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、の如き各種の脂環式アルキル（メタ）アクリレート類；

【0068】

クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、の如きクロトン酸の各種のアルキルエステル類；

【0069】

ジメチルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレート、ジメチルイタコネート、ジブチルイタコネート、の如き各種の不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル類が挙げられる。

【0070】

これらは、いずれも（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの各種の不飽和カルボン酸とアルカノールとから得られるカルボン酸アルキルエステル類の代表例であるが、これに加えて、これら不飽和カルボン酸と各種の置換アルカノール類とのカルボン酸エステル類をも使用できる。

【0071】

かかる置換アルカノールとしては、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、の如きアリール基置換アルカノール類；

【0072】

2-メトキシエチルアルコール、2-エトキシエチルアルコール、1-メトキシエチルアルコール、1-エトキシエチルアルコール、の如きアルコキシ基置換アルカノール類；

【0073】

2-クロロエタノール、2-フルオロエタノール、2, 2-ジフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、の如きハロゲン置換アルカノール類；

【0074】

グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、の如きカルボキシル基置換アルカノール類；

【0075】

2-シアノエタノール、3-シアノプロパノール、の如きシアノ基置換アルカノール類が挙げられる。

【0076】

また、カルボン酸エステル基含有ビニル系単量体として、不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類を使用する事もできる。

【0077】

かかる不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとして使用することができるものとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、の如きアルカンジオールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル類；

【0078】

クロトン酸2-ヒドロキシエチルエステル、クロトン酸2-ヒドロキシプロピルエステル、クロトン酸4-ヒドロキシブチルエステル、の如き、アルカンジオールとクロトン酸とのモノエステル類；

【0079】

マレイン酸2-ヒドロキシエチルエステル、マレイン酸2-ヒドロキシプロピルエステル、マレイン酸4-ヒドロキシブチルエステル、の如き、アルカンジオールとマレイン酸と

のモノエステル類;

【0080】

フマル酸 2-ヒドロキシエチルエステル、フマル酸 2-ヒドロキシプロピルエステル、フマル酸 4-ヒドロキシブチルエステル、の如き、アルカンジオールとフマル酸とのモノエステル類;

【0081】

イタコン酸 2-ヒドロキシエチルエステル、イタコン酸 2-ヒドロキシプロピルエステル、イタコン酸 4-ヒドロキシブチルエステル、の如き、アルカンジオールとイタコン酸とのモノエステル類などが挙げられる。

【0082】

そして、これら各種のカルボン酸エステル基含有ビニル系単量体と、共重合可能な他のビニル系単量体としては、先に、化合物 (A) として使用可能な水酸基含有ビニル系重合体を調製するに際して、水酸基含有ビニル系重合体と共重合可能な他のビニル系単量体として例示した、芳香族ビニル系単量体類、(メタ) アクリルアミド類、シアノ基含有ビニル系単量体類、ハロオレフィン類、 α -オレフィン類、不飽和カルボン酸類、不飽和ジカルボン酸類、カルボキシ基以外の酸基を有する、各種の単量体類、アルキルでないシクロアルキルビニルエーテル類、など各種のビニル系単量体類を使用することができる。

【0083】

これら単量体類からカルボン酸エステル基含有ビニル系重合体を調製するに際しては、溶液重合法、溶液分散重合法または塊状重合法などのような常法に従い、ラジカル重合、イオン重合または光重合を適用することができるが、とりわけ、溶液ラジカル重合法によるのが、最も簡便である。

【0084】

一分子中に 2 個以上のカルボン酸エステル基を有する化合物 (B) として使用可能な、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、カルボン酸エステル基含有ポリウレタン樹脂などの、いわゆるカルボン酸エステル基含有ビニル系重合体以外の、一分子中に 2 個以上のカルボン酸エステル基を有する重合体類は、既に記載した化合物 (A) として使用可能な水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂など水酸基含有重合体を調製するに際して、例として掲げた原料などを用い、公知慣用の方法で調製することができる。

【0085】

本発明で使用する一分子中に 2 個以上のカルボン酸エステル基を有する化合物 (B) として使用可能なカルボン酸エステル基含有重合体における、当該カルボン酸エステル基の導入量としては、重合体固形分の 1, 000 グラム当たり、0.2~12.0 モルなる範囲が好ましく、さらにまた、0.4~10 モルがより好ましい。

【0086】

また、化合物 (B) として使用可能なカルボン酸エステル基含有重合体が有する数平均分子量としては、1000~20,000 なる範囲が好ましく、さらに好ましくは、1500~10,000 なる範囲である。

【0087】

さらに、化合物 (B) として使用可能なカルボン酸エステル基含有重合体が有する軟化点としては、50~130℃ なる範囲が好ましく、より好ましくは、90℃~120℃ の範囲である。

【0088】

かかる分子量、軟化点が上記範囲であれば、得られる粉体塗料組成物の貯蔵安定性（耐ブロッキング性）及び流動性が良好であり、塗膜の平滑性が優れたものとなる。

【0089】

また、前述した化合物 (B) として使用可能な多価カルボン酸エステル化合物としては、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、の如き各種のアルカンジカルボ

ン酸アルキルエステル類;

【0090】

プロパントリカルボン酸トリメチル、ブタンテトラカルボン酸テトラメチル、の如き各種のポリカルボン酸アルキルエステル類;

【0091】

マレイン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、の如き各種のアルケンジカルボン酸アルキルエステル類;

【0092】

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジブチル、の如き各種のアリールジカルボン酸アルキルエステル類;

【0093】

トリメリット酸トリメチルエステル、ピロメリット酸テトラメチルエステル、の如き各種のアリールポリカルボン酸アルキルエステル類が挙げられる。

【0094】

これらは、各種の多価カルボン酸類とアルカノールとから得られるアルキルエステル類の代表例のみであるが、これらに加えて、これら各種の多価カルボン酸類と置換アルカノールとのエステル類をも使用することができる。

【0095】

そして、かかる置換アルカノール類として使用することができるものとしては、2-メトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、3-メトキシプロパノール、の如き各種のアルコキシ基置換アルカノール類;

【0096】

2-クロロエタノール、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、の如き各種のハロゲン置換アルカノール類;

【0097】

グリコール酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、ヒドロキシプロピオン酸メチルエステル、リンゴ酸ジメチルエステル、の如き各種のカルボン酸エステル置換アルカノール類などが挙げられ、得られる粉体塗料組成物の塗料安定性を損なわない範囲で使用できる。

【0098】

次に、本発明で使用する化合物(D)について説明する。

化合物(D)とは、一分子中に平均して2個以上の水酸基と、平均して2個以上のカルボン酸エステル基を併有する化合物を指称するものである。かかる化合物(D)としては、水酸基とカルボン酸エステル基を併有する重合体、水酸基とカルボン酸エステル基を併有する低分子化合物を使用することができる。

【0099】

前記水酸基とカルボン酸エステル基を併有する重合体としては、それぞれ水酸基とカルボン酸エステル基を併有するビニル系重合体、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂及びポリウレタン樹脂などを使用することができる。

【0100】

これらのうち、ビニル系重合体としては、アクリル系重合体、ビニルエステル系重合体、 α -オレフィン系重合体、フルオロオレフィン系重合体、芳香族ビニル系重合体などが挙げられる。そして、これらの中で特に好ましいものはアクリル系重合体である。

【0101】

かかるビニル系重合体を調製するには、公知慣用の各種の方法を適用することができるが、次の二つの方法が簡便である。

【0102】

(i) 化合物(A)としての水酸基含有ビニル系重合体を調製する際に使用可能なものとして前記した水酸基を含有するビニル系単量体のうちカルボン酸エステル基を併有する単量体を単独重合させる方法。

【0103】

(ii) 化合物 (B) としてのカルボン酸エステル基を含有するビニル系重合体を調製する場合に使用可能なものとして前記したカルボン酸エステル基含有ビニル系単量体のうち水酸基を含有しない単量体と、化合物 (A) としての水酸基含有ビニル系重合体を調製する場合に使用可能なものとして前記した水酸基を含有するビニル系単量体を共重合せしめる方法。

【0104】

前記 (i) あるいは (ii) の方法により、化合物 (D) としての水酸基とカルボン酸エステル基を併有するビニル系重合体を調製するには、公知慣用の重合方法を適用できる。そして、それらの中でも、溶液ラジカル重合法が最も簡便である。

【0105】

化合物 (D) としての水酸基とカルボン酸エステル基を併有するポリエステル樹脂またはアルキド樹脂としては、化合物 (A) として前記した水酸基を有するポリエステル樹脂またはアルキド樹脂を使用することができる。

【0106】

化合物 (D) としてのポリウレタン樹脂を調製するには、例えば、下記 (iii) の方法を適用すればよい。

(iii) 化合物 (A) としての水酸基を含有するポリウレタン樹脂を調製する際に使用可能なものとして例示したポリイソシアネートおよび一分子中に少なくとも 2 個の水酸基を含有する化合物を水酸基に対してイソシアネート基が過剰になるように反応させて、イソシアネート基を含有するポリウレタン樹脂を調製する。次いで、得られたポリウレタン樹脂に含有されるイソシアネート基の一部分にグリコール酸メチルや乳酸メチル等のヒドロキシ酸エステルを反応させて、カルボン酸エステル基を導入する。更に、残留するイソシアネート基に対して水酸基が過剰になるように、前記した多価アルコールを反応させる。

【0107】

本発明で使用する化合物 (D) としての水酸基とカルボン酸エステル基を併有する重合体が有する水酸基とカルボン酸エステル基の数は、硬化性の点から、一分子平均、それぞれの官能基が 2 個以上であることが好ましい。また、硬化性と安定性のバランスの点から、化合物 (D) 固形分の 1, 000 グラム当たり、水酸基とカルボン酸エステル基との合計量が、0.1 モル～8.6 モルなる範囲内が、さらには、0.3 モル～8.6 モルなる範囲内が好適である。

【0108】

また、当該、水酸基とカルボン酸エステル基を併有する重合体の数平均分子量は、硬化性と得られる粉体塗料組成物の取り扱い易さの点から、300～300,000 なる範囲内が好ましく、500～100,000 なる範囲内がより好ましい。

【0109】

また、前述した化合物 (D) として使用可能な水酸基とカルボン酸エステル基を併有する低分子化合物を例示すると、ジヒドロキシマロン酸ジメチル、ジヒドロキシマロン酸ジエチル、の如きジヒドロキシアルカンジカルボン酸ジエステル類；ジヒドロキシフマル酸ジメチル、ジヒドロキシフマル酸ジエチル、の如きジヒドロキシアルケンジカルボン酸ジエステル類；2,5-ジヒドロキシテレフタル酸ジメチル、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸ジエチル、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジ酢酸ジメチル、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジ酢酸ジエチル、の如きジヒドロキシ芳香族ジカルボン酸ジエステル類などが挙げられる。

【0110】

これらは、ジヒドロキシアルカンジカルボン酸、ジヒドロキシアルケンジカルボン酸、ジヒドロキシ芳香族ジカルボン酸など、各種の、ジヒドロキシジカルボン酸類と、アルカノールとのジエステル類である。そして、これらに加えて、これらジヒドロキシジカルボン酸と、各種の置換アルカノール類とのジエステル類を使用することもできる。かかる置

換アルカノールとしては、2-メトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、3-メトキシプロパノール等のアルコキシ基を置換として有するアルカノール類；2-クロロエタノール、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール等のハロゲン原子を置換基として有するアルカノール類；グリコール酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチルエステル、リンゴ酸ジメチルエステル等のカルボン酸エステル基を置換基として有するアルカノール類などが挙げられ、得られる粉体塗料組成物の塗料安定性を損なわない範囲で使用できる。

【0111】

次に、本発明で使用するカルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩（C）について説明する。かかる塩（C）は、本発明の粉体塗料組成物に含有される水酸基とカルボン酸エステル基のエステル交換反応を促進する機能を有する。即ち、塩（C）は本発明の粉体塗料組成物の硬化触媒として働くものである。

【0112】

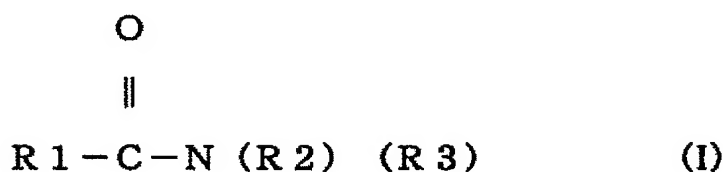
塩（C）は、カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸との反応物であって、前記カルボン酸アミド化合物が有するカルボン酸アミド基と前記フッ素原子を有する有機スルホン酸が有するスルホン酸基が、モル比1：1で結合した構造を1分子中に少なくとも1個含有する化合物である。

【0113】

かかる塩（C）を調製する際に使用することができるカルボン酸アミド化合物としては、1分子中に少なくとも1個のカルボン酸アミド基を有する公知慣用の各種の化合物を使用することができる。そして、その代表的なものとして、下記一般式(I)で示される化合物、あるいは1分子中に2個以上の1-アルカノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル基を含有する化合物が挙げられる。

【0114】

【化1】



【0115】

[式中、式中、R1、R2、R3は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。また、R2とR3が相互に結合して、式(II)で示される2価の基であってもよい。]

【0116】

【化2】



【0117】

(式中、R4は水素原子またはメチル基を表し、Xは直接結合、メチレン基、置換メチレン基、酸素原子のいずれかを表す。)
さらに、R1とR2は相互に結合して合計炭素原子数が2～11の置換または未置換のアルキレン基を形成していてもよい。]

【0118】

一般式(I)で示されるカルボン酸アミド化合物に含有される1価の有機基R1の具体例としては、炭素原子数が1～20の置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルケニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルケニル基

、アルカジエニル基、酸素原子あるいは硫黄原子が環の一部分を構成している複素環残基の等の各種の基が挙げられる。上記した各種の置換基を有する有機基に結合した置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子やシアノ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルボン酸アミド基、アリーロキシカルボニル基等の各種の原子団が挙げられる。

【0119】

一般式(I)で示されるカルボン酸アミド化合物を構成するR₂、R₃は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表すか、あるいは、R₂とR₃が相互に結合して形成される、前記式(II)で示される2価の基を表すものである。

【0120】

このうち、1価の有機基としてのR₂とR₃の具体例としては、1価の有機基としてのR₁の具体例として前記したものが挙げられる。

【0121】

次に、式(II)で示される2価の有機基の具体例としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、3-オキサー1, 5-ペンチレン基、1, 1, 4, 4-テトラメチルテトラメチレン基、1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、3-ヒドロキシ-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、3-メトキシ-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、3-アセトキシ-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、3-プロピオニルオキシ-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3-オキサー1, 5-ペンチレン基などを挙げることができる。

【0122】

次に、一般式(I)においてR₁とR₂が相互に結合しており、R₁とR₂が合して炭素原子数が2~11の置換または未置換のアルキレン基であるものについて説明する。かかる炭素数が2~11の未置換のアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、(1-メチル)トリメチレン基、(2-メチル)トリメチレン基、テトラメチレン基、(1-メチル)トリメチレン基、(2-メチル)テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ウンデカメチレン基などを挙げることができる。

【0123】

炭素原子数が2~11の置換アルキレン基の具体例としては、クロロエチレン基、ヒドロキシエチレン基、カルボキシエチレン基、メトキシカルボニルエチレン基などの置換エチレン基；2-カルボキシプロピレン基、2-メトキシカルボニルプロピレン基、1-クロロプロピレン基、1-ヒドロキシプロピレン基、1-メトキシカルボニルプロピレン基などの置換プロピレン基；(1-クロロ)トリメチレン基、(1-シアノ)トリメチレン基、(2-ヒドロキシ)トリメチレン基、(1-カルボキシ)トリメチレン、(1-メトキシ)トリメチレン基、(1-メトキシカルボニル)トリメチレン基等の置換トリメチレン基；(1-クロロ)テトラメチレン基、(2-クロロ)テトラメチレン基、(1-シアノ)テトラメチレン基、(2-ヒドロキシ)テトラメチレン基、(1-カルボキシ)テトラメチレン、(1-メトキシ)テトラメチレン基、(1-メトキシカルボニル)テトラメチレン基、(2-メトキシカルボニル)テトラメチレン基等の置換テトラメチレン基；

【0124】

(1-クロロ)ペンタメチレン基、(2-シアノ)ペンタメチレン基、(1-メトキシ)ペンタメチレン基、(1-メトキシカルボニル)ペンタメチレン基等の置換ペンタメチレン基類；(1-クロロ)ウンデカメチレン基、(2-シアノ)ウンデカメチレン基、(1-ヒドロキシ)ウンデカメチレン基、(1-カルボキシ)ウンデカメチレン、(2-カルボキシ)ウンデカメチレン基、(1-メトキシ)ウンデカメチレン基、(1-メトキシカルボニル)ウンデカメチレン基、(2-メトキシカルボニル)ウンデカメチレン基等の置換ウンデカメチレン基類を挙げることができる。

【0125】

そして、以上に掲げたR₁とR₂が相互に結合して形成される合計炭素原子数が2~11の置換または未置換のアルキレン基の中では、各種の置換または未置換のトリメチレン

基類、各種の置換もしくは未置換のペンタメチレン類が好ましく、さらには、トリメチレン基、ペンタメチレン基が好ましい。

【0126】

塩 (C) を調製する際には、カルボン酸アミド化合物として一分子中に 2 個以上の N-アルカノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル基を含有する化合物も使用することができる。かかる化合物に含有されるアルカノイル基の代表的なものとしては、アセチル基、プロパノイル基、イソブタノイル基、2-エチルヘキサノイル基等が挙げられる。

【0127】

そして、かかるアルカノイル基を有する 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル基含有化合物の具体例としては、ビス (1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アジペート、ビス (1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セバケート、ビス (1-プロパノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アジペート、ビス (1-イソブタノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セバケート、等が挙げられる。

【0128】

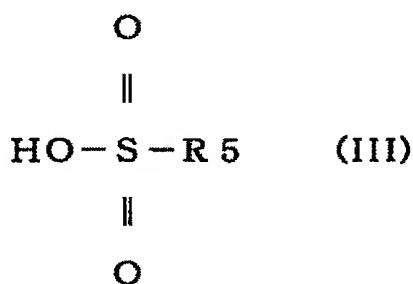
次に、塩 (C) の調整する際に使用することができるフッ素原子を有する有機スルホン酸について説明する。

【0129】

本発明で使用するフッ素原子を有する有機スルホン酸とは、フッ素原子を置換基として有する有機基に結合したスルホン酸基を有する化合物を指称するものである。そして、かかる有機スルホン酸としては、1 価の酸および 2 価以上の酸の何れも使用できるが、得られる塩 (C) の溶解性の点から下記の式 (III) で示される 1 価の酸であることが特に好ましい。

【0130】

【化 3】



【0131】

(R 5 はフッ素原子を有する 1 価の有機基を表す。)

【0132】

かかるスルホン酸に含有されるフッ素原子を有する 1 価の有機基である R 5 の具体例としては、それぞれ、フッ素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基等が挙げられる。これらの有機基に含有される水素原子は、その一部分あるいはすべてがフッ素原子に置換されていてもよい。

【0133】

かかる、フッ素原子を有する 1 価の各種の有機基の基本となる未置換の 1 価の有機基の具体例としては、前記式 (I) で示されるカルボン酸アミド化合物に含有される 1 価の有機基 R 1 の具体例として挙げたものを使用することができる。

【0134】

そして、1 個または 2 個以上のフッ素原子を有する各種の 1 価の有機基の中で R 5 として特に好ましいものは、塩 (C) の触媒活性の点から、下記式 (V) で示される α 位に 2 個のフッ素原子を有する有機基である。

【0135】

【化4】

R6CF₂ - (V)

【0136】

(式中、R6は水素原子、フッ素原子または炭素原子数が1～5の置換もしくは未置換の炭化水素基を表す。)

【0137】

かかる一般式(V)に含有されるR6としての、炭素原子数が1～5の置換もしくは未置換の炭化水素基の具体例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基等が挙げられる。そして、R6に含有される置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0138】

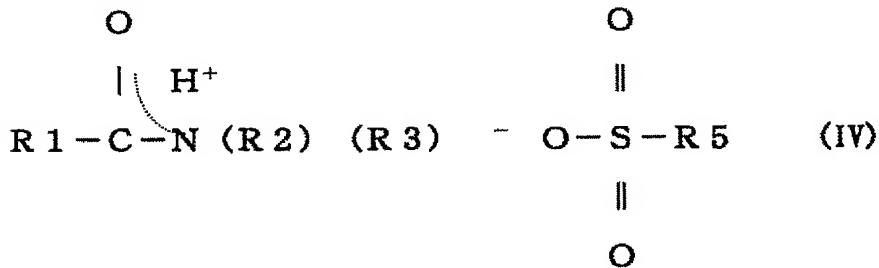
これらの中で、塩(C)の触媒活性の点から、1位にフッ素原子を有するアルカンスルホン酸が好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸が特に好ましい。

【0139】

本発明で使用する塩(C)は、下記の式(IV)で示される構造を有するものである。

【0140】

【化5】



【0141】

そして、前記式(IV)に含有されるR1、R2、R3、及びR5、それぞれの具体的なものと好ましいものは、カルボン酸アミド化合物およびフッ素原子を有する有機スルホン酸に関する説明の中で記述したとおりである。

【0142】

カルボン酸アミド化合物が1個のカルボン酸アミド基を含有する場合には、得られる塩(C)には、一分子中に1個の上記した式(IV)に含有される塩構造が含有される。そして、カルボン酸アミド化合物が2個以上のカルボン酸アミド基を含有する場合には、カルボン酸アミド化合物と有機スルホン酸の使用比率に応じて、得られる塩(C)には、一分子中に1個または2個以上の上記した式(IV)に含有される塩構造が含有される。

【0143】

カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から塩(C)を調製するに際しての各原料の使用比率は、前記カルボン酸アミド化合物が有するカルボン酸アミド基と前記フッ素原子を有する有機スルホン酸が有するスルホン酸基とのモル比率が10:1～1:10の範囲内が好ましく、5:1～1:5モル比率がより好ましく、1:5:1～1:1:5が更に好ましい。

【0144】

そして、この反応は発熱を伴うので、冷却下で行うのが良く、その反応温度としては、概ね、0～50℃程度が好ましく、0℃～室温が更に好ましい。

【0145】

カルボン酸アミドあるいは有機スルホン酸が固体状、粉末状、結晶状の場合にあつて

は溶剤を用いて反応を行えば良い。そしてその際に用いる溶剤としては、有機スルホン酸と反応しない溶剤であれば良い。

【0146】

反応させる方法としては、カルボン酸アミドに有機スルホン酸を添加しても良く、有機スルホン酸にカルボン酸アミドを添加しても良い。また、溶剤中に両成分を添加反応させても良い。

そして、当該の反応が一種の中和反応であることから、反応時間としては、概ね10分から数時間程度でよい。

【0147】

反応が終了した後は、一般的に用いられる単離方法、すなわち、目的の塩が溶剤に不溶で析出している場合にあってはこれを濾別すれば良く、溶剤に溶解している場合に有っては脱溶剤法あるいは沈殿法によって目的塩を得ることができる。

そして必要に応じて、溶剤洗浄法や再結晶法、再沈殿法など各種の方法によって目的の塩を精製することもできる。

【0148】

次に、化合物(A)、化合物(B)、硬化触媒として機能する塩(C)なる三成分を含んでなる本発明の粉体塗料組成物の配合比率、および、化合物(D)、硬化触媒として機能する塩(C)なる二成分を含んでなる本発明の粉体塗料組成物の配合比率、さらには、化合物(A)、化合物(B)、化合物(D)、硬化触媒として機能する塩(C)なる四成分を含んでなる本発明の粉体塗料組成物の配合比率それぞれについて詳述する。

【0149】

まず、化合物(A)、化合物(B)および塩(C)成分の配合比率は、まず化合物(A)、化合物(B)両成分を、化合物(A)成分が含有する水酸基の当量と、化合物(B)成分が含有するカルボン酸エステル基との当量の比率が、前者と後者との当量比で1:0.1~1:10なる範囲内が好ましく、より好ましくは、1:0.2~1:5なる範囲内である。

【0150】

塩(C)成分は化合物(A)および化合物(B)なる両成分の固形分の合計量(固形分総量)100グラムに対して、0.3~60ミリモルなる範囲内が好ましく、より好ましくは、0.35~50ミリモルなる範囲内である。

【0151】

ここにおいて、化合物(A)成分と化合物(B)成分のうち、化合物(A)成分と化合物(B)成分の少なくともいずれかは、塗料の保存安定性を考慮し、重合体が主成分となるようにすることが好ましい。

【0152】

次に、化合物(D)および塩(C)成分の配合比率は、化合物(D)の固形分の合計量(固形分総量)100グラムに対して、塩(C)が0.3~60ミリモルなる範囲内が好ましく、より好ましくは、0.35~50ミリモルなる範囲内である。

【0153】

ここにおいて、化合物(D)成分は、塗料の保存安定性を考慮する場合、重合体を主成分とすることが好ましい。

【0154】

次に、化合物(A)、化合物(B)、化合物(D)および塩(C)成分の配合比率は、まず化合物(A)、化合物(B)両成分を、化合物(A)成分が含有する水酸基の当量と、化合物(B)成分が含有するカルボン酸エステル基との当量の比率が、前者と後者との当量比で1:0.1~1:10なる範囲内が好ましく、より好ましくは、1:0.2~1:5なる範囲内である。

【0155】

化合物(D)の配合量は特に制限されるものではなく、上記の化合物(A)、化合物(B)に加えて任意の割合で配合すれば良い。

【0156】

塩 (C) 成分は、化合物 (A)、化合物 (B)、および化合物 (D) なる三成分の固形分の合計量 (固形分総量) 100 グラムに対して、0.3~60 ミリモルなる範囲内が好ましく、より好ましくは、0.35~50 ミリモルなる範囲内である。

【0157】

次に各成分を用いて本発明の粉体塗料組成物を製造する方法について述べる。

本発明の粉体塗料組成物を製造するには、公知慣用の種々の方法を適用することができる。

【0158】

すなわち、化合物 (A)、化合物 (B)、硬化触媒として機能する塩 (C) を必須成分として含む三成分、または、化合物 (D)、硬化触媒として機能する塩 (C) を必須成分として含む二成分、または、化合物 (A)、化合物 (B)、化合物 (D)、硬化触媒として機能する塩 (C) を必須成分として含む四成分、さらには必要に応じてレベリング剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン型光安定剤によって代表されるような種々の光安定剤、酸化防止剤または顔料、顔料分散剤のような、公知慣用の各種の成分からなる粉体塗料組成物構成成分を混合し、溶融混練せしめたのちに、さらに微粉碎せしめるといふ、いわゆる機械的粉碎方式や、前述の粉体塗料組成物構成成分を含む溶液を噴霧乾燥し粉体塗料組成物を得る方法などを採用することにより、本発明の粉体塗料組成物を製造することができる。

【0159】

かくして得られる、本発明の粉体塗料組成物は、そのまま、クリヤー組成物として使用することもできるし、顔料が配合された形で以て、着色組成物として使用することもできる。

【0160】

さらにまた、本発明の目的を逸脱しないような範囲内で、あるいは、本発明の特徴や効果を損なわない範囲内で、公知慣用の種々の硬化剤を含ませた形で以て、本発明の粉体塗料組成物を使用することが可能である。

【0161】

その際に併用することができる硬化剤としては、水酸基と反応し得るものであれば、いずれのものでもよく、例えば、

【0162】

トリレンジイソシアネートなどの種々の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、またはイソホロンジイソシアネートなどの脂環式 (環状脂肪族) ジイソシアネート類などの種々のポリイソシアネート類；

【0163】

前記ポリイソシアネート類から誘導される、種々のイソシアネート・プレポリマー類や種々のブロックイソシアネート・プレポリマー類；

【0164】

メラミン樹脂や、尿素樹脂等の、種々のアミノ樹脂類；シリコン樹脂類やエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0165】

本発明の粉体塗料組成物は、公知慣用の種々の方法によって被塗物基材上に塗装したのち、焼き付けることにより、目的とする硬化塗膜をこの被塗物基材上に形成することができる。

【0166】

前記被塗物基材としては、鉄、アルミニウム、ステンレス・スチール、クロム・メッキ、トタン板、ブリキ板等の各種の金属素材または金属製品類、あるいは、それらに化成処理、リン酸亜鉛処理、クロメート処理などの表面処理したものや、電着塗装を施されたもの、瓦類、ガラス類、各種の無機質建材類、耐熱性を有するプラスチック、木材などが挙げられる。

より具体的には、自動車車体又は自動車（用）部品類、二輪車又は二輪車（用）部品類、門扉またはフェンス類等の各種の建材類、アルミサッシ類等の各種の建築内外装用資材類、アルミホイールなどのような種々の鉄又は非鉄金属類の諸素材、プラスチック製品、木工諸製品類などが挙げられる。

【実施例】

【0167】

次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明する。なお、以下において、部および%は、特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

【0168】

【水酸基価】 ；無水酢酸とピリジンとの混合溶液に共重合体及び樹脂試料を溶解して、100℃で一時間加熱環流し、水酸基をアセチル化し、次いでイオン交換水を加えてさらに加熱環流した後、冷却し、水酸化カリウムのトルエン／メタノール溶液で逆滴定して求めた。

【0169】

【酸価】 ；シクロヘキサノンに樹脂試料を溶解して、0.1規定の水酸化カリウムメタノール溶液で滴定して求めた。

【0170】

【軟化点】 ；環球式自動軟化点試験機（明峰社製作所（株）製）を用い、グリセリンの加熱浴で3℃／分の昇温速度で昇温し、試料が軟化し始め、球が落下した時の温度を測定した（単位：℃）。

【0171】

参考例 1 【水酸基含有重合体（本発明を構成する（A）成分に相当）の調製例】
温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、キシレンの100部を仕込み、窒素雰囲気下に、135℃まで昇温した。

【0172】

次いで、同温度で、スチレン70部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10部と、tert-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエート（以下、TBOと略記する。）の6部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

【0173】

滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約20 Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点108℃、水酸基価135のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体（A-1）と略記する。

【0174】

参考例 2 【水酸基含有重合体（本発明を構成する（A）成分に相当）の調製例】
参考例1と同様の反応容器に、キシレンの100部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、135℃にまで昇温した。

【0175】

次いで、同温度で、スチレン65部、「プラクセルFM-1」（ダイセル化学製2ヒドロキシエチルメタクリレートのε-カプロラクタム付加物）35部と、TBOの3部からなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

【0176】

滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約20 Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点112℃、水酸基価80のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体（A-2）と略記する。

【0177】

参考例 3 【水酸基含有重合体（本発明を構成する（A）成分に相当）の調製例】

参考例 1 と同様の反応容器に、キシレンの 100 部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、135℃にまで昇温した。

【0178】

次いで、同温度で、スチレン 75 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 25 部と、TBO の 4 部からなる混合物を、6 時間に亘って滴下した。

【0179】

滴下終了後も、同温度に、15 時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約 20 Torr の減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点 104℃、水酸基価 120 のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体 (A-3) と略記する。

【0180】

参考例 4 [カルボン酸エステル基含有重合体 (本発明を構成する (B) 成分に相当) の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、キシレンの 100 部を仕込み、窒素雰囲気下に、135℃まで昇温した。

【0181】

次いで、同温度で、スチレン 70 部、エチルアクリレート 30 部と、TBO 4 部とからなる混合物を、6 時間に亘って滴下した。

【0182】

滴下終了後も、同温度に、15 時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約 20 Torr の減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点 101℃、水酸基価 0 のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体 (B-1) と略記する。

【0183】

参考例 5 [カルボン酸エステル基含有重合体 (本発明を構成する (B) 成分に相当) の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、キシレンの 100 部を仕込み、窒素雰囲気下に、135℃まで昇温した。

【0184】

次いで、同温度で、メチルメタクリレート 75 部、ノルマルブチルメタクリレート 15 部、2-エチルヘキシルアクリレート 10 部と、TBO 4 部とからなる混合物を、6 時間に亘って滴下した。

【0185】

滴下終了後も、同温度に、15 時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約 20 Torr の減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点 106℃、水酸基価 0 のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体 (B-2) と略記する。

【0186】

参考例 6 [水酸基・カルボン酸エステル基併有重合体 (本発明を構成する (D) 成分に相当) の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、キシレンの 100 部を仕込み、窒素雰囲気下に、135℃まで昇温した。

【0187】

次いで、同温度で、スチレン 30 部、メチルメタクリレート 27 部、ブチルアクリレート 18 部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 35 部と、TBO 3 部とからなる混合物を、6 時間に亘って滴下した。

【0188】

滴下終了後も、同温度に、15 時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約 20 Torr の減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点 111℃、水酸基価 148 のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合

体 (D-1) と略記する。

【0189】

参考例 7 [水酸基・カルボン酸エステル基併有重合体 (本発明を構成する (D) 成分に相当) の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、キシレンの 100 部を仕込み、窒素雰囲気下に、135℃まで昇温した。

【0190】

次いで、同温度で、スチレン 30 部、メチルメタクリレート 28 部、ブチルアクリレート 17 部、「プラセル FM-1」(ダイセル化学製 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの ϵ -カプロラクタム付加物) 25 部と、TBO 2.4 部とからなる混合物を、6 時間に亘って滴下した。

【0191】

滴下終了後も、同温度に、15 時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約 20 Torr の減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点 96℃、水酸基価 57 のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体 (D-2) と略記する。

【0192】

参考例 8 [水酸基・カルボン酸エステル基含有重合体 (本発明を構成する (D) 成分に相当) の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、キシレンの 100 部を仕込み、窒素雰囲気下に、135℃まで昇温した。

【0193】

次いで、同温度で、スチレン 46 部、ジブチルフマレート 26 部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 28 部と、TBO 4 部とからなる混合物を、6 時間に亘って滴下した。

【0194】

滴下終了後も、同温度に、15 時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約 20 Torr の減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点 108℃、水酸基価 107 のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体 (D-3) と略記する。

【0195】

参考例 9 [水酸基・カルボン酸エステル基含有重合体 (本発明を構成する (D) 成分に相当) の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、キシレンの 100 部とノルマルブタノールの 50 部を仕込み、窒素雰囲気下に、114℃まで昇温した。

【0196】

次いで、同温度で、スチレン 20 部、メタクリル酸メチル 20 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 60 部と、TBO 7 部とからなる混合物を、6 時間に亘って滴下した。

【0197】

滴下終了後も、同温度に、15 時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液に 100 部のトルエンを加えた後、減圧蒸留を行い、そして、約 20 Torr の減圧下に保持し、溶剤を除去することによって軟化点 120℃、水酸基価 259 のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体 (D-4) と略記する。

【0198】

参考例 10 [水酸基・カルボン酸エステル基併有ポリエステル樹脂 (本発明を構成する (D) 成分に相当) の調製例]

攪拌機、温度計、精留塔及び窒素ガス導入口を備えた反応容器にネオペンチルグリコール 160 部、エチレングリコール 210 部トリメチロールプロパン 60 部、テレフタル酸 450 部、イソフタル酸 300 部及びジブチル錫オキサイド 0.5 部を仕込んで、窒素雰囲気中で攪拌を行いながら 240℃まで 5 時間を要して昇温した。240℃で脱水縮合反

応を続行せしめて、酸価 5 mg KOH/g、水酸基価 102 mg KOH/g、軟化点 115℃ のポリエステル樹脂を得た。以下、これをポリエステル樹脂 (D-5) と略記する。

【0199】

参考例 11 [エポキシ基含有ビニル重合体 (E) の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、キシレンの 100 部を仕込み、窒素雰囲気下に、135℃ まで昇温した。

【0200】

次いで、同温度で、スチレン 25 部、メチルメタクリレート 20 部、ブチルメタクリレート 25 部、グリシジルメタクリレート 30 部と、TBO 4 部とからなる混合物を、6 時間に亘って滴下した。

【0201】

滴下終了後も、同温度に、15 時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた共重合体溶液を、約 20 Torr の減圧下に保持し、キシレンを除去することによって軟化点 110℃、エポキシ当量 535 のビニル系共重合体を得た。以下、これを重合体 (E-1) と略記する。

【0202】

参考例 12 [N-メチルー 2-ピロリドン・トリフルオロメタンスルホン酸塩 (本発明を構成する (C) 成分に相当)]

攪拌機、滴下漏斗および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、N-メチルー 2-ピロリドンの 9.91 部、トルエンの 100 部を仕込んだ。この混合物を、窒素雰囲気下、攪拌しながら約 5℃ に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸の 15.0 部を 1 時間に亘って滴下した。

滴下終了後、さらに 5 時間のあいだ反応を継続した。反応後、トルエンを減圧下で留去し、このものを n-ヘプタンで洗浄、濾別した後、減圧にて乾燥させて 23.5 部の白色粉末状化合物を得た。収率 = 97%。これを塩 (C-1) と略記する。

【0203】

実施例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 5

(粉体塗料組成物および粉体塗料の調製)

それぞれ、第 1 表、第 2 表及び第 3 表に示す割合で、各別に、粉体塗料用樹脂組成物を配合せしめ、かくして得られた、それぞれの組成物を、「APV ニーダー・MP-2015 型」(ツバコー横浜販売(株)製 2 軸押し出し混練機)を使用して、90 から 100℃ で熔融混練せしめたのちに、微粉碎し、さらに 200 メッシュの金網で分級せしめることによって、平均粒径が 30 ~ 40 μm なる、各種の粉体塗料を調製した。これらの各粉体塗料を (P-1) ~ (P-10)、(p-1) ~ (p-5) と略記する。

【0204】

また、参考例 12 で得られた塩 (C-1) を第 1、2 表中における、(C) 成分として用いた。塩 (C-1) 化合物は、次の通りのものである。

(C-1) ... N-メチルピロリドン・トリフルオロメタンスルホン酸塩

【0205】

【表 1】

第 1 表		実施例				
項目		1	2	3	4	5
粉体塗料組成物の呼称		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
(A)	A-1	50	50	50	50	80
	A-2					
	A-3					
(B)	B-1	50	50	50	50	20
	B-2					
(C)	C-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ベンゾイン (部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EX-570 2) (部)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

【0206】

【表 2】

第 2 表		実施例				
項目		6	7	8	9	10
粉体塗料組成物の呼称		P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
(A)	A-1					25
	A-2					
	A-3					
(B)	B-1					25
	B-2					
(D)	D-1	100	100	80 20	70 30	50
	D-2					
	D-3					
	D-4					
	D-5					
(C)	C-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ベンゾイン (部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EX-570 2) (部)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

【0207】

【表 3】

第 3 表		比較例				
項 目		1	2	3	4	5
粉体塗料組成物の呼称		p-1	p-2	p-3	p-4	p-5
化合物	A-1	50			50	
	B-2	50			50	
	D-1		100			100
	E-1			83		
硬化触媒	T I P T				1.0	1.0
	p-T S A				1.0	1.0
DDA 1) (部)				17		
ベンゾイン (部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EX-570 2) (部)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

【0208】

1) DDA: ドデカン二酸 (宇部興産製)

2) EX-570: 表面調整剤 (トロイ製)

「T I P T」: テトライソプロピルチタネートの略記

「p-T S A」: パラトルエンスルホン酸の略記

【0209】

次いで、得られた粉体塗料組成物 (P-1) ~ (P-10)、(p-1) ~ (p-5) を使用して、下記の塗膜形成方法に従って各種の塗膜を作製した後、それぞれの塗膜について塗膜性能試験を行なった。結果を第4表及び第5表に示す

【0210】

被塗物として使用する基材としては、0.8mm(厚さ)×70mm×150mmの燐酸亜鉛処理鋼板を用いた。

【0211】

粉体塗料組成物 (P-1) ~ (P-10)、(p-1) ~ (p-5) を、それぞれ、基材に焼き付けた後の膜厚が60~70 μ mとなるようにして静電粉体塗装せしめた後、120℃/20分間なる条件下に焼き付けを行ない、粉体塗料組成物からなる塗膜 (以下、粉体塗膜と略記する。) を有する被塗物を得た。

【0212】

【表 4】

第 4 表		実施例				
項 目		1	2	3	4	5
粉体塗料組成物の呼称		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
粉 体 塗 膜	硬度	2H	H	F	H	H
	耐溶剤性	◎	◎	○	○	◎
	耐酸性	◎	○	○	◎	◎
	耐屈曲性	○	○	◎	○	◎

【0213】

【表 5】

第 5 表						
項 目		6	7	8	9	10
粉体塗料組成物の呼称		P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
粉	硬度	H	F	H	H	H
体	耐溶剤性	◎	◎	◎	○	◎
塗	耐酸性	○	○	○	○	○
膜	耐屈曲性	○	◎	◎	○	○

【0214】

【表 6】

第 6 表						
項 目		1	2	3	4	5
粉体塗料組成物の呼称		p-1	p-2	p-3	p-4	p-5
粉	硬度	<B	<B	<B	<B	<B
体	耐溶剤性	×	×	×	×	×
塗	耐酸性	×	×	×	×	×
膜	耐屈曲性	×	×	×	×	×

【0215】

硬度・・・鉛筆（三菱ユニ）硬度。塗膜に鉛筆をあて、その際に傷が残らない鉛筆の硬さ

【0216】

耐溶剤性・・・キシレンを染み込ませたフェルトで以って、塗膜を、10往復に及ぶラビングを行ったのちの塗膜を、目視により判定した。

◎・・・塗膜に光沢感があり、塗膜に目立った損傷はない

○・・・塗膜に光沢感はあるが、溶剤によりエッチングされている

×・・・塗膜が溶剤により溶解し光沢感なし

【0217】

耐酸性・・・塗膜表面に、10%硫酸水溶液の0.1ミリ・リットルを載せたパネルを、70℃の熱風乾燥機中に、30分間のあいだ保持したのち、塗膜表面を水洗し乾燥せしめてから、その塗膜の表面の状態を、目視により判定した。

◎・・・エッチングなし

○・・・少しエッチング有り

×・・・エッチングにより塗膜が溶解

【0218】

耐屈曲性・・・25℃で塗膜面を上にして90°に折り曲げた部分の塗膜のワレを判定した。

- ◎ . . . まったくワレが認められない。
- . . . 一部にワレが認められる。
- × . . . 全面にワレが認められる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温硬化性に優れるとともに塗膜硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐屈曲性といった粉体塗料組成物に要求される一般的特性も良好であり、特に耐熱性の低いプラスチック基材にも適用可能な粉体塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 一分子中に 2 個以上の水酸基を有する化合物、一分子中に 2 個以上のカルボン酸エステル基を有する化合物及びカルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される塩を含有してなる粉体塗料組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 2 7 3 9 8
受付番号	5 0 3 0 2 1 2 0 8 4 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月24日

特願 2 0 0 3 - 4 2 7 3 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名 大日本インキ化学工業株式会社